

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-274145

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/31
B01J 19/00
C23C 16/448
H01L 27/10
H01L 27/108
H01L 21/8242

(21)Application number : 2000-083623

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 24.03.2000

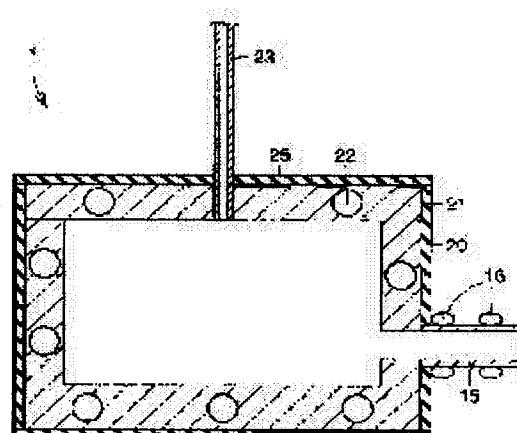
(72)Inventor : YAMAMUKAI MIKIO
KAWAHARA TAKAAKI
TARUYA MASAYOSHI
HORIKAWA TAKESHI

(54) LIQUID MATERIAL VAPORIZER, SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid material gasifier, in which generation of vaporized residue can be suppressed a semiconductor device having a CVD film of stabilized film thickness, and to provide a method of fabrication.

SOLUTION: A vaporization chamber comprises a vaporization chamber body 20 and an upper cover 21 of vaporization chamber, coupled with a pipe 23 for introducing a liquid material into the vaporization chamber. In order to suppress transfer of heat from the vaporization chambers 20, 21 to the material introducing pipe 23, a heat radiation preventer 25 is provided on outer wall surface of the vaporization chambers 20, 21.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-274145

(P2001-274145A)

(43)公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 L 21/31

B 01 J 19/00

C 23 C 16/448

H 01 L 27/10

識別記号

451

F I

H 01 L 21/31

B 01 J 19/00

C 23 C 16/448

H 01 L 27/10

テ-マコ-ト^{*}(参考)

B 4 G 0 7 5

B 4 K 0 3 0

L 5 F 0 4 5

5 F 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-83623(P2000-83623)

(22)出願日

平成12年3月24日 (2000.3.24)

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 山向 幹雄

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱
電機株式会社内

(72)発明者 川原 孝昭

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱
電機株式会社内

(74)代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外4名)

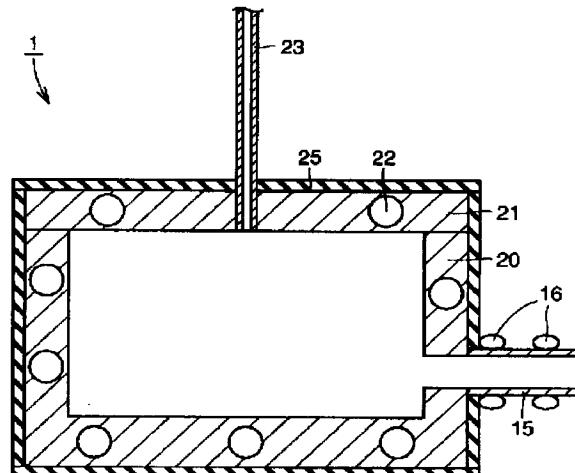
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液体原料気化装置、半導体装置および半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】 気化残渣の発生を抑制できる液体原料気化装置を提供し、膜厚の安定したCVD膜を有する半導体装置およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 気化室本体20と気化室上蓋21により気化室が構成されており、この気化室上蓋21には液体原料を気化室内に導入するための原料導入管23が接続されている。気化室20、21から原料導入管23への熱の伝わりを抑制するため、気化室20、21の外壁表面に熱放射防止体25が設けられている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機金属錯体を溶媒に溶解させた液体原料を気化せしめる気化装置であつて、前記液体原料を導く原料供給管と、前記原料供給管に接続され、かつ前記原料供給管から導入された前記液体原料を加熱し気化せしめる気化室と、前記気化室および前記原料導入管の少なくともいずれかに取付けられ、かつ前記気化室から前記原料供給管への熱の伝わりを抑制する抑制手段とを備える、液体原料気化装置。

【請求項2】 前記抑制手段は、前記気化室の外壁に設けられ、かつ前記気化室よりも熱放射率の低い材質よりなる熱放射防止体である、請求項1に記載の液体原料気化装置。

【請求項3】 前記熱放射防止体の材質は、硝子、ポリイミド、繊維、テフロン（登録商標）および表面を酸化させた金属よりなる群から選ばれる1種以上よりなることを特徴とする、請求項2に記載の液体原料気化装置。

【請求項4】 前記抑制手段は、前記原料供給管の外周表面を取り囲むように設けられ、かつ前記原料導入管よりも熱を吸収しにくい材質よりなる熱吸収防止体である、請求項1～3のいずれかに記載の液体原料気化装置。

【請求項5】 前記熱吸収防止体の材質は、アルミニウム、銅、ニッケルおよびステンレス鋼よりなる群から選ばれる1種以上よりなることを特徴とする、請求項4に記載の液体原料気化装置。

【請求項6】 前記抑制手段は、前記気化室と前記原料供給管との間に設けられ、かつ前記気化室よりも低い熱伝導度を有する材質よりなる断熱材である、請求項1～5のいずれかに記載の液体原料気化装置。

【請求項7】 前記断熱材は、多層の断熱層が重ね合わされた構成を有することを特徴とする、請求項6に記載の液体原料気化装置。

【請求項8】 前記断熱材の材質は、セルロイド、ポリイミド、テフロン、フッ素ゴムおよびシリコンゴムよりなる群から選ばれる1種以上よりなることを特徴とする、請求項6または7に記載の液体原料気化装置。

【請求項9】 高誘電率材料を含むキャパシタ誘電体層を金属を含む1対の電極で挟んでなるキャパシタを有し、前記キャパシタ誘電体層および前記1対の電極の少なくとも1つの膜厚安定性の標準偏差が3%以下であることを特徴とする、半導体装置。

【請求項10】 前記キャパシタ誘電体層の材質は、酸化タンタル、チタン酸ジルコニア酸鉛、チタン酸ジルコニアランタン鉛、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムおよびチタン酸バリウムストロンチウムよりなる群から選ばれる1種以上を含む、請求項9に記載の半導体装置。

【請求項11】 前記キャパシタ誘電体層は、チタン酸ジルコニア酸鉛、チタン酸ジルコニアランタン鉛、およびチタン酸バリウムストロンチウムの1種以上を含み、前記キャパシタ誘電体層の組成比の安定性の標準偏差が5%以下である、請求項9または10に記載の半導体装置。

【請求項12】 前記1対の電極の少なくともいずれかの材質は、白金およびルテニウムの少なくともいずれかを含む、請求項9～11のいずれかに記載の半導体装置。

【請求項13】 有機金属錯体を溶媒に溶解させた液体原料を液体原料気化装置を用いて気化して気化原料とする工程と、

内部に半導体基板を保持する反応室内に前記気化原料を導入し、前記気化原料を用いて前記半導体基板上に化学気相堆積法によりキャパシタ電極およびキャパシタ誘電体層の少なくともいずれかを形成する工程とを備え、前記液体原料気化装置は、

前記液体原料を導く原料供給管と、

20 前記原料供給管に接続され、かつ前記原料供給管から導入された前記液体原料を加熱し気化せしめる気化室と、前記気化室および前記原料供給管の少なくともいずれかに取付けられ、かつ前記気化室から前記原料供給管への熱の伝わりを抑制するための抑制手段とを有する、半導体装置の製造方法。

【請求項14】 前記有機金属錯体は、バリウム、ストロンチウム、チタン、ジルコニア、銅、アルミニウム、ニオブ、白金およびルテニウムよりなる群から選ばれる1種以上含むことを特徴とする、請求項13に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記有機金属錯体がジビバロイルメタン基を含み、かつ前記気化室内壁の温度が100℃以上300℃以下に制御されていることを特徴とする、請求項13または14に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記溶媒として、テトラヒドロフランおよびヘキサプロロアキラセトネットの少なくとも1つを含むものを使用することを特徴とする、請求項13～15のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体原料を気化せしめる気化装置、その気化装置を用いて製造される半導体装置、およびその気化装置を用いて半導体装置を製造する方法に関するものである。特に当該気化装置は、半導体製造装置の分野では化学気相堆積（Chemical Vapor Deposition : CVD）装置に用いられるものである。

【0002】

【従来の技術】近年、デバイスの高速化、低消費電力化、低コスト化などの目的のために、半導体メモリやデバイスの集積化が急速に進んでいる。しかし、集積度が

向上しても、DRAM (Dynamic Random Access Memory) の構成要素であるキャパシタには一定の容量が必要であり、そのためにはキャパシタ誘電体層の膜厚を薄くする必要がある。

【0003】しかし、キャパシタ誘電体層としてこれまで用いられていた酸化シリコン (SiO_2) では薄膜化に限界が生じつつある。このため、キャパシタ誘電体層の材料を変更して誘電率を上げるために、高誘電率材料をキャパシタ誘電体層の材料として利用し、かつキャパシタ電極の材料として金属材料を利用する研究・開発が盛んに行なわれている。具体的には高誘電率材料として、酸化タンタル、チタン酸ジルコニア酸鉛 (PZT)、チタン酸ジルコニアランタン鉛 (PLZT)、チタン酸ストロンチウム (ST)、チタン酸バリウム (BT)、チタン酸バリウムストロンチウム ((Ba, Sr) Ti O₃ : 以下、BSTと略す) などが、また金属材料として白金 (Pt)、ルテニウム (Ru) などが各々検討されている。

【0004】これらの高誘電率材料および金属材料の薄膜を段差のある半導体素子のパターン上に形成するためには、複雰な形状の物体への付き周り性が良好なCVD法による成膜が最も有利である。しかし、高誘電率薄膜、金属薄膜形成用のCVD用原料として安定で良好な気化特性を有する原料が存在しないことが大きな問題となっている。

【0005】このような状況下において、発明者らは従来の固体原料をテトラヒドロフラン ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$: 以下、THFと略す) という有機溶剤に溶解することによって気化性を飛躍的に向上させたCVD原料を提案した（特開平7-268634号公報）。しかし、この原料を SiO_2 膜作成などの従来からある液体原料用CVD装置を用いて高誘電率薄膜を作成しても必ずしも良好な結果が得られなかった。そこで、発明者らは、液体原料を十分に気化させて反応室に安定に供給できる液体原料用CVD装置をさらに提案した（特開平8-186103号公報）。

【0006】図8は、特開平8-186103号公報に示された高誘電率薄膜作成用の溶液気化CVD装置の概略を示す模式図である。図8を参照して、従来のCVD装置は、液体原料気化装置101と、液体原料容器102～105と、加圧管106と、液体原料流量制御計107～110と、キャリアガス供給管111と、キャリアガス流量制御計112と、接続管113と、酸化剤供給管114と、原料ガス輸送管115と、輸送管加熱ヒータ116と、反応室117と、基板ヒータ118とを主に有している。

【0007】4つの液体原料容器102～105の各々は、加圧管106に接続され、かつ液体原料流量制御計107～110の各々を介して接続管113に接続されている。この接続管113には、キャリアガス供給管1

11もキャリアガス流量制御計112を介して接続されている。

【0008】接続管113は、液体原料気化装置101の原料供給管123に接続されている。液体原料気化装置101には、反応室117側へ延びる原料ガス輸送管115が接続されている。また反応容器117側へ延びるように酸化剤供給管114が配置されている。この原料ガス輸送管115を加熱するための輸送管加熱ヒータ116と、酸化剤供給管114を加熱するための加熱ヒータとが配置されている。

【0009】反応室117内には、半導体基板119を加熱・保持するための基板ヒータ118が保持されている。

【0010】次に従来の溶液気化CVD装置の動作について説明する。キャリアガスがキャリアガス流量制御計112により流量を調整されつつキャリアガス供給管111から接続管113にフローされている。そこへ液体原料容器102～105内の溶液原料が加圧管106から加圧され液体原料流量制御計107～110により流量調整されて接続管113に供給され、液体原料気化装置101内へ噴霧される。

【0011】液体原料気化装置101内に噴霧された液体原料は、液体原料気化装置101内で気化される。この気化されたガス（原料ガス）は、輸送管加熱ヒータ116で加熱された原料ガス輸送管115内を通って反応室117内へ供給される。この原料ガスは反応室117内で、酸化剤供給管114から供給される酸化剤と反応し、基板ヒータ118で加熱された半導体基板119上に高誘電率薄膜または金属薄膜を成膜する。

【0012】なお、液体原料容器102～105には有機溶媒THFおよび溶液原料がそれぞれ備えられている。反応室117内は O_2 霧囲気、圧力133～1330Pa程度とされ、ヒータ設定温度は400～600°Cで成膜が行なわれている。

【0013】【発明が解決しようとする課題】しかし、この溶液気化CVD装置を用いて高誘電率薄膜や金属薄膜を作成しても必ずしも安定な成膜ができない場合があることがわかった。実際、成膜時に異物が半導体基板（ウェハ）上へ落下する、成膜ごとに成膜速度、膜質（膜組成、結晶性）、電気特性が変化するなどの問題が発生することがあった。

【0014】その原因を発明者らが調査したところ、液体原料気化装置101において液体原料から析出する有機金属化合物などの固形成分が上記問題の原因となっていることがわかった。以下、図を用いてそのことを具体的に説明する。

【0015】図9は、従来の液体原料気化装置の構成を概略的に示す断面図である。図9を参照して、液体原料気化装置101は、気化器本体120と、気化器上蓋1-

21と、ロッドヒータ122と、原料導入管123とを備えている。気化器本体120と気化器上蓋121とは気化室を構成しており、それらの内部にはロッドヒータ122が埋込まれている。気化器上蓋121には液体原料とキャリアガスの混合体を気化室内に供給するための原料供給管123が接続されている。また気化器本体120には気化した原料を排出するための気化室出口が設けられており、この気化室出口には、気化した原料を反応室へ導くための原料ガス輸送管115が接続されている。この気化器出口部分と原料ガス輸送管115との周囲には輸送管加熱ヒータ116が設置されている。

【0016】気化器本体120および気化器上蓋121は金属より形成されており、たとえばアルミニウム(A1)や銅(Cu)などの熱伝導性の高い金属より形成されている。また原料供給管123にはPTFE(ポリテトラフルオロチレン)やポリイミドからなる細管が用いられ、原料ガス輸送管115にはステンレスの細管が用いられる。

【0017】このような液体原料気化装置101においては、原料供給管123の終端から液体原料がキャリアガスとともに飛散あるいは噴霧されることにより気化室内部へ供給される。そして、気化室内部に供給された液体原料は気化室の内壁に衝突する。このとき気化器本体120および気化器上蓋121はロッドヒータ122により加熱された状態となっているため、気化室の内壁に衝突した液体原料は瞬時に気化することになる。そして、このように気化した液体原料(以下、原料ガスと記す)は気化室出口部分から排出されて反応室へと供給される。

【0018】しかし、気化器本体120および気化器上蓋121はロッドヒータ122により加熱されているため、気化器上蓋121に接続された原料供給管123にもその熱が伝わり原料供給管123の温度が上昇する。その結果、原料供給管123の内部において液体原料の溶媒が部分的に気化する場合がある。このように溶媒が部分的に気化する際、液体原料に溶解していた溶質としての有機金属化合物の一部が原料供給管123の内部に固体として析出してしまう場合がある。析出したCVD膜の原料である有機化学金属(以下、気化残渣という)は、気化室の内部や原料供給管123の内部に蓄積することとなる。このような蓄積した気化残渣は気化室内壁の温度を微妙に変化させ、結果として液体原料の気化特性に悪影響を与える。そのため、気化室から反応室117へと安定して原料ガスを送ることができなくなり、CVD膜の特性が劣化するという問題が発生する。

【0019】また、気化室の内部などに蓄積した気化残渣は粉末状の固体成分として、気化した原料とともに気化室出口部分から排出され、反応室117へと到着する場合もある。このような場合、気化残渣が反応室117においてCVD膜中に異物として取込まれ、このような

CVD膜を用いたデバイスの動作不良の要因となることがある。

【0020】また、上記のようなCVD装置を長期間使用すれば、気化室内部に蓄積した気化残渣により、気化室の内壁温度が低下する。この結果、液体原料の気化特性が悪影響を受けて、気化残渣が気化器内にますます蓄積されるという悪循環が起こる。このため、良好な膜質を有するCVD膜を長期間安定に得ることが困難である。

10 【0021】それゆえ、本発明の一の目的は、気化残渣の発生を抑制し、膜質の安定した膜を形成できる液体原料気化装置を提供することである。

【0022】また本発明の他の目的は、膜質の安定したCVD膜を有する半導体装置およびその製造方法を提供することである。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明の液体原料気化装置は、有機金属錯体を溶媒に溶解させた液体原料を気化せしめる気化装置であって、原料供給管と、気化室と、抑制手段とを備えている。原料供給管は、液体原料を導くものである。気化室は、原料供給管に接続され、かつ原料供給管から導入された液体原料を加熱し気化せしめるものである。抑制手段は、気化室および原料供給管の少なくともいずれかに取付けられ、かつ気化室から原料供給管への熱の伝わりを抑制するものである。

20 【0024】本発明の液体原料気化装置では、抑制手段により気化室から原料供給管への熱の伝わりが抑制されるため、原料供給管の温度上昇を抑えることができる。このため、原料供給管部分において溶媒が部分的に気化して有機金属化合物の一部が固体として析出することは防止され得る。つまり、気化残渣の発生を抑制することができる。

【0025】これにより、気化残渣が気化室内壁の温度を変化させることを防止できるため、内壁温度の変化による膜特性の劣化を防止することができる。

【0026】また、気化残渣が異物として膜中に取込まれることを防止できるため、良好な特性の膜を得ることができる。

40 【0027】また、気化残渣が気化室内壁温度を低下させることを防止できるため、気化残渣の蓄積による悪循環も防止でき、良好な膜質を有する膜を長期間安定に得ることが容易となる。

【0028】上記の液体原料気化装置において好ましくは、抑制手段は、気化室の外壁に設けられ、かつ気化室よりも熱放射率の低い材質よりなる熱放射防止体である。

【0029】この熱放射防止体により、気化室外壁表面から熱の放射が防止されるため、この放射による原料供給管の加熱を抑制することができる。

【0030】上記の液体原料気化装置において好ましく

は、熱放射防止体の材質は、硝子、ポリイミド、繊維、テフロンおよび表面を酸化させた金属よりなる群から選ばれる1種以上よりなっている。

【0031】これらの材質が選択されることにより、熱放射防止体の熱放射率を気化室よりも低くすることができる。

【0032】上記の液体原料気化装置において好ましくは、抑制手段は、原料供給管の外周表面を取り囲むように設けられ、かつ原料供給管よりも熱を吸収しにくい材質よりなる熱吸収防止体である。

【0033】この熱吸収防止体により、気化室の外壁表面から放射された熱の吸収が防止できるため、原料供給管の加熱を抑制することができる。

【0034】上記の液体原料気化装置において好ましくは、熱吸収防止体の材質は、アルミニウム、銅、ニッケルおよびステンレス鋼よりなる群から選ばれる1種以上よりなっている。

【0035】これらの材質が選択されることにより、熱吸収防止体を原料供給管よりも熱を吸収しにくい構成とすることができる。

【0036】上記の液体原料気化装置において好ましくは、抑制手段は、気化室と原料供給管との間に設けられ、かつ気化室よりも低い熱伝導度を有する材質よりなる断熱材である。

【0037】この断熱材により、気化室から原料供給管への熱の伝わりを遮断するため、原料供給管の加熱を抑制することができる。

【0038】上記の液体原料気化装置において好ましくは、断熱材は、多層の断熱層が重ね合わされた構成をしている。

【0039】これにより、気化室から原料供給管への熱の伝わりを遮断する能力が向上し、原料供給管の加熱をより一層抑制することができる。

【0040】上記の液体原料気化装置において好ましくは、断熱材の材質は、セルロイド、ポリイミド、テフロン、フッ素ゴムおよびシリコンゴムよりなる群から選ばれる1種以上よりなっている。

【0041】これらの材質が選択されることにより、断熱材の熱伝導度を気化室よりも低くすることができる。

【0042】本発明の半導体装置は、高誘電率材料を含むキャパシタ誘電体層を金属を含む1対の電極で挟んでなるキャパシタを有し、そのキャパシタ誘電体層および1対の電極の少なくとも1つの膜厚安定性の標準偏差が3%以下であることを特徴とするものである。

【0043】本発明の半導体装置では、膜厚安定性の標準偏差が3%以下と膜厚が安定したキャパシタ電極またはキャパシタ誘電体層を有する半導体装置が得られる。

【0044】ここで、「膜厚安定性の標準偏差」とは、キャパシタ誘電体層もしくはキャパシタ電極の任意に選ばれた複数箇所において測定された膜厚(測定値)から

その測定値の平均値(期待値)を引いた値(偏差)から求められるものである。この「膜厚安定性の標準偏差」をsとすると、このsは以下の式より求められる。

【0045】

【数1】

$$S = \sqrt{(1/n) \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad \cdots (1)$$

n : 測定箇所数
x_i : 測定値
 \bar{x} : 平均値

10

【0046】上記の半導体装置において好ましくは、キャパシタ誘電体層の材質は、酸化タンタル、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムおよびチタン酸バリウムストロンチウムよりなる群から選ばれる1種以上を含んでいる。

【0047】これらの材質から選択することにより、高誘電率のキャパシタ誘電体層を得ることができる。

【0048】上記の半導体装置において好ましくは、キャパシタ誘電体層は、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛およびチタン酸バリウムストロンチウムの1種以上を含み、キャパシタ誘電体層の組成比の安定性の標準偏差が5%以下である。

【0049】これにより、組成比の安定したキャパシタ誘電体層を有する半導体装置を得ることができる。

【0050】ここで、「組成比の安定性の標準偏差」とは、キャパシタ誘電体層の任意に選ばれた複数箇所において測定された組成比(測定値)からその測定値の母平均(期待値)を引いた値(偏差)から求められるものであり、上記式(1)と同様の式より求められる。

【0051】上記の半導体装置において好ましくは、1対の電極の少なくともいずれかの材質は、白金およびルテニウムの少なくともいずれかを含んでいる。

【0052】これらの材質が選ばれることにより、電極間に挟まれるキャパシタ誘電体層を高誘電率にすることができる。

【0053】本発明の半導体装置の製造方法は、有機金属錯体を溶媒に溶解させた液体原料を液体原料気化装置を用いて気化して気化原料とする工程と、内部に半導体基板を保持する反応室内に気化原料を導入し、その気化原料を用いて半導体基板上に化学気相堆積法によりキャパシタ電極およびキャパシタ誘電体層の少なくともいずれかを形成する工程とを備えている。その液体原料気化装置は、原料供給管と、気化室と、抑制手段とを備えている。原料供給管は、液体原料を導くものである。気化室は、原料供給管に接続され、かつ原料供給管から導入された液体原料を加熱し気化せしめるものである。抑制手段は、気化室および原料供給管の少なくともいずれかに取付けられ、かつ気化室から原料供給管への熱の伝わりを抑制するものである。

50

【0054】本発明の半導体装置の製造方法では、液体原料気化装置において気化室から原料供給管へ熱の伝わりを制御できるため、膜厚安定性の標準偏差が3%以下と膜厚が安定したキャパシタ電極またはキャパシタ誘電体層を有する半導体装置を製造することができる。

【0055】上記の半導体装置の製造方法において好ましくは、有機金属錯体は、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、ニオブ(Nb)、白金(Pt)およびルテニウム(Ru)よりなる群から選ばれる1種以上を含んでいる。

【0056】これにより、化学気相堆積法により高誘電率材料よりなるキャパシタ誘電体層もしくは金属材料よりなるキャパシタ電極を形成することができる。

【0057】上記の半導体装置の製造方法において好ましくは、有機金属錯体がジビバロイルメタン基(DPM)を含み、かつ気化室内壁の温度が100°C以上300°C以下に制御されている。

【0058】これにより、液体原料の気化特性を良好にすることができる。上記の半導体装置の製造方法において好ましくは、溶媒として、テトラヒドロフランおよびヘキサフロロアキラセトネット(HFA:CF₃COC₂HCOOC₂F₃)の少なくとも1つが使用される。

【0059】これにより、液体原料の気化特性を良好とすることができる。

【0060】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図に基づいて説明する。

【0061】(実施の形態1) 図1は、本発明の実施の形態1における液体原料気化装置を備えた溶液気化CVD装置の概略を示す模式図である。図1を参照して、この溶液気化CVD装置は、本実施の形態の液体原料気化装置1と、液体原料容器2~5と、加圧管6と、液体原料流量制御計7~10と、キャリアガス供給管11と、キャリアガス流量制御計12と、接続管13と、酸化剤供給管14と、原料ガス輸送管15と、輸送管加熱ヒータ16と、反応室17と、基板ヒータ18とを主に有している。

【0062】液体原料容器2~5の各々は、バルブを介して加圧管6に接続されており、かつバルブと液体原料流量制御計7~10の各々を介して接続管13に接続されている。またキャリアガス供給管11もキャリアガス流量制御計12を介して接続管13に接続されている。

【0063】BST膜を成膜する場合、液体原料容器2、3、4の各々には、固体原料であるBa(DPM)₂、Sr(DPM)₂、TiO(DPM)₂の各々をTHFに溶解させた溶液が入れられている。また、液体原料容器5内には、THFが入れられている。

【0064】接続管13は、液体原料気化装置1の原料供給管23に接続されている。原料ガス輸送管15は、

液体原料気化装置1に接続され、かつ反応室17側へ延びている。また酸化剤供給管14も反応室17側へ延びている。この原料ガス輸送管15の周囲には輸送管加熱ヒータ16が配置されており、酸化剤供給管14の周囲にも加熱ヒータが配置されている。

【0065】反応室17内には、半導体基板19を保持・加熱するための基板ヒータ18が保持されている。

【0066】次に、本実施の形態の液体原料気化装置1の構成について説明する。図2は、本発明の実施の形態1における液体原料気化装置の構成を概略的に示す断面図である。図2を参照して、液体原料気化装置1は、気化器本体20と、気化器上蓋21と、ロッドヒータ22と、原料供給管23と、熱放射防止体25とを主に有している。

【0067】気化器上蓋21は、気化器本体20上に蓋をするように保持されており、これにより気化室が構成されている。ロッドヒータ22は、気化室を加熱できるよう気化器本体20と気化器上蓋21との双方に埋込まれている。原料供給管23は、液体原料を気化室内に供給するものであり、気化器上蓋21に接続されている。

【0068】なお、気化室出口には、気化室内で気化された液体原料(原料ガス)を反応室側へ送るための原料ガス輸送管15が接続されている。

【0069】熱放射防止体25は、気化室の外壁表面に設けられており、かつ気化室を構成する気化器本体20および気化器上蓋21よりも熱放射率の低い材質よりなっている。

【0070】熱放射防止体25は、具体的には気化器本体20および気化器上蓋21の熱放射率の0.1倍以下の熱放射率を有する材質よりなっており、たとえば硝子、ポリイミド、繊維、テフロン、表面が酸化された金属、またはこれらの任意の組合せの材質からなっている。

【0071】上記の「熱放射率」とは、ある温度の黒体が発する熱放射の輝度(あるいは発散度)に対する、同じ温度の物体が発する熱放射の輝度(あるいは発散度)の比である。

【0072】気化器本体20および気化器上蓋21は、たとえばアルミニウム、銅、またはこれらの組合せの材質などの熱伝導性の良い金属よりなっている。また原料供給管23は、たとえばPTFE、ポリイミドなどよりなっており、原料ガス輸送管15はたとえばステンレスなどよりなっている。

【0073】次に、本実施の形態の液体原料気化装置1を備えた溶液気化CVD装置の動作についてBST膜を成膜する場合について説明する。

【0074】図1を参照して、液体原料容器2~3内のBa、Sr、Ti溶液原料、および容器5内の溶媒が加圧管6からのガスで加圧されて押出される。押出された

液体原料および溶媒は液体流量制御計7～12により各々流量を調整されながら接続管13へと流出される。この接続管13には、キャリアガス流量制御計12により流量制御されたキャリアガスがキャリアガス供給管11から予め流されている。このため、液体原料および溶媒はこのキャリアガスに伴われて接続管13を経て液体原料気化装置1へと導入される。

【0075】図2を参照して、気化室20、21は、ロッドヒータ22によりたとえば100℃以上300℃以下の温度に予め加熱されている。このため、気化室20、21内に噴霧により導入された液体原料は、気化室内壁に衝突することで瞬時に気化する。気化された液体原料（原料ガス）は、気化室出口から原料ガス輸送管15へと排出される。

【0076】図1を参照して、気化室から排出された原料ガスは、加熱ヒータ16により加熱された原料ガス輸送管15を通じて反応室17内へと供給される。反応室17内に供給された原料ガスは、酸化剤供給管14により供給された酸化剤と混合された後、基板ヒータ18により加熱された半導体基板19上に降り注ぎ、それによりBST膜が半導体基板19上に成膜される。

【0077】反応室17内はたとえばO₂雰囲気、圧力133～1330Pa程度とされ、基板ヒータ18の設定温度は400℃～600℃とされる。また、原料の流量および成膜時間をコントロールすることにより、成膜速度3nm/miin程度で膜厚30nm、組成比(Ba+Sr)/Ti=1.0狙いでBST膜の成膜が行なわれる。

【0078】本実施の形態の液体原料気化装置では、気化器本体20および気化器上蓋21の外壁表面に熱放射防止体25を設けたことにより、気化器本体20および気化器上蓋21からの熱放射による原料供給管23の温度上昇を抑制することが可能になった。具体的には、原料供給管23の温度は従来例の200℃近辺から40～50℃にまで低下した。これにより、気化室内部での気化残渣発生量が低下し、数枚規模の連続成膜時の膜厚安定性が大幅に向上了した。たとえば、高誘電率薄膜としてBST膜を成膜した場合、従来の溶液気化CVD装置では数百枚規模の連続成膜における膜厚安定性の標準偏差σの値が10%であったのに対して、本実施の形態の溶液気化CVD装置ではその値が3%以下にまで改善された。また、BST膜の組成比(Ba+Sr)/Tiの安定性の標準偏差σが従来例の10%から5%以下にまで改善された。

【0079】なお、上記の膜厚安定性の標準偏差σは、BSTのみならず、酸化タンタル、PZT、PLZT、ST、BTなどの高誘電率材料や、白金、ルテニウムなどの金属材料においても同様に3%以下に改善することができた。また、組成比の安定性の標準偏差σについては、BSTのみならず、PZT、PLZTについても同

様に5%以下にまで改善することができた。

【0080】次に、上記の成膜を経て得られた半導体装置の構成の一例について説明する。図3は、上記成膜工程を経て得られたウェハの平面図であり、図4はそのウェハに作り込まれたDRAMのメモリセルの構成を示す断面図である。

【0081】図3および図4を参照して、ウェハ19には、ダイシングライン19bを挟んで複数のチップ領域19aが配置されている。このウェハ19は、このダイシングライン19bに沿ってダイシングされることにより、複数のチップ19aに分割される。

【0082】図4を参照して、このチップ19aの各々には、DRAMのメモリセルが複数個形成されており、各メモリセルはMOS(Metal Oxide Semiconductor)トランジスタ55とキャパシタ61とからなる1トランジスタ1キャパシタ構造を有している。このトランジスタ55は、半導体基板51のフィールド酸化膜によって分離された表面に形成されている。

【0083】トランジスタ55は、1対のソース/ドレイン領域52と、その1対のソース/ドレイン領域52に挟まれた領域上にゲート酸化膜53を挟んで形成されたゲート電極層54とを有している。

【0084】キャパシタ61は、このMOSトランジスタ55のソース/ドレイン領域52の一方にプラグ層57を介して電気的に接続されている。このキャパシタ61は、高誘電率材料となるキャパシタ誘電体層59と、それを挟む1対の電極58および60とを有している。

【0085】下部電極(ストレージノード)58および上部電極(セルプレート)60の少なくともいずれかは、たとえば白金およびルテニウムの少なくともいずれかよりなっている。またキャパシタ誘電体層59は、たとえば酸化タンタル、PZT、PLZT、ST、BT、BSTなどよりなっている。

【0086】下部電極58、キャパシタ誘電体層59および上部電極60の少なくともいずれかは、図1および図2の溶液気化CVD装置により成膜されたものである。

【0087】図1および図2の溶液気化CVD装置により成膜された場合には、下部電極58とキャパシタ誘電体層59と上部電極60との各々の膜厚安定性の標準偏差σの値が3%以下である。またキャパシタ誘電体層59がBST、PZT、PLZTの少なくともいずれかよりなっている場合であって、図1および図2の溶液気化CVD装置により成膜される場合には、膜の組成比の安定性の標準偏差σが5%以下である。なお、1つのチップ19a内の上記標準偏差は、各膜の1つのチップ19a内の任意の点において測定された膜厚または組成比に基づいて求められる。

【0088】(実施の形態2) 図5は、本発明の実施の

形態2における溶液原料気化装置の構成を概略的に示す断面図である。図5を参照して、本実施の形態の溶液原料気化装置1においては、原料供給管23の外周表面を覆うように熱吸収防止体26が取付けられている。この熱吸収防止体26は、原料供給管23よりも熱吸収率の低い材質よりなっており、具体的には原料供給管23の熱吸収率の0.1倍以下の熱吸収率を有する材質よりなっている。この熱吸収防止体26は、たとえば、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼、またはこれらの任意の組合せの材質からなっている。上記の「熱吸収率」とは、物体に入射した熱エネルギーに対するその物体が吸収した熱エネルギーの比である。

【0089】なお、これ以外の構成については、上述した実施の形態1の構成とほぼ同じであるため、同一の部材については同一の符号を付し、その説明を省略する。

【0090】またこの液体原料気化装置1を備えた溶液気化CVD装置の構成についても図1に示した構成と同様であり、そのCVD装置により製造された半導体装置の一例についても図3および図4に示した実施の形態1の構成とほぼ同じである。

【0091】本実施の形態では、原料供給管23の外周表面を覆うように熱吸収防止体26が設置されている。この熱吸収防止体26は、気化器本体20および気化器上蓋21から放射された熱を吸収し難い。このため、原料供給管23は、気化器本体20および気化器上蓋21からの熱を受け難くなり、原料供給管23の温度上昇を抑制することが可能となった。具体的には原料供給管23の温度が従来の200°C近辺から40~50°Cにまで低下した。これにより、気化室内部での気化残渣発生量が低下し、数百枚規模の連続成膜時の膜厚安定性が大幅に向上了した。たとえば、高誘電率薄膜のBST膜を成膜した場合、従来のCVD装置では数百枚程度の連続成膜における膜厚安定性の標準偏差 σ の値が10%であったのに対して、本実施の形態の溶液気化CVD装置ではその値が3%以下にまで改善された。また、BST膜の組成比(Ba+Sr)/Tiの安定性の標準偏差 σ が従来の10%から5%以下にまで改善された。

【0092】また上記膜厚安定性の標準偏差 σ については、BSTのみならず、酸化タンタル、PZT、PLZT、ST、BTなどの高誘電率材料や、白金、ルテニウムなどの金属材料についても同様に3%以下にまで改善することができた。また、組成比の安定性の標準偏差 σ については、BSTのみならずPZT、PLZTについても同様に5%以下にまで改善することができた。

【0093】(実施の形態3) 図6は、本発明の実施の形態3における液体原料気化装置の構成を概略的に示す断面図である。図6を参照して、本実施の形態の液体原料気化装置1は、原料供給管23と気化器上蓋21との間に位置する断熱材27を有している。この断熱材27は、押え板30を介して、固定ねじ29により気化器上

蓋21に固定されている。

【0094】断熱材27は、気化器上蓋21よりも熱伝導度の低い材質よりなっており、具体的には気化器上蓋21および気化器本体20の熱伝導度の0.1倍以下の熱伝導度を有する材質よりなっている。この断熱材は、たとえばセルロイド、ポリイミド、テフロン、フッ素ゴム、シリコンゴムまたはこれらの任意の組合せの材質よりなっている。

【0095】なお、これ以外の構成については上述した実施の形態1の構成とほぼ同じであるため、同一の部材については同一の符号を付し、その説明を省略する。

【0096】また上記の液体原料気化装置1を用いた溶液気化CVD装置の構成についても図1に示す実施の形態1の構成とほぼ同じであり、その溶液気化CVD装置を用いて形成された半導体装置の一例の構成についても図3および図4に示す実施の形態1の構成とほぼ同じである。

【0097】本実施の形態では、原料供給管23と気化器上蓋21との間に断熱材27が設けられることにより、ロッドピータ22で加熱された気化器本体20および気化器上蓋21からの原料供給管23への熱伝導を抑制することができた。これにより、原料供給管23の温度を常温レベルまで下げることが可能となり、成膜後の気化室内での気化残渣発生率が低下した。この結果、数百枚規模の連続成膜時の膜厚安定性が大幅に向上了した。たとえば、高誘電率薄膜であるBST膜を成膜した場合、従来の溶液気化CVD装置では数百枚規模の連続成膜における膜厚安定性の標準偏差 σ の値が10%であったのに対して、本実施の形態の溶液気化CVD装置ではその値が3%以下にまで改善された。また、BST膜の組成比(Ba+Sr)/Tiの安定性の標準偏差 σ が従来の10%から5%以下にまで改善された。

【0098】また、膜厚安定性の標準偏差 σ については、BSTのみならず、酸化タンタル、PZT、PLZT、ST、BTなどの高誘電率材料や、白金、ルテニウムなどの金属材料についても同様に3%以下にまで改善することができた。また組成比の安定性の標準偏差 σ については、BSTのみならず、PZT、PLZTについても5%以下にまで改善することができた。

【0099】(実施の形態4) 図7は、本発明の実施の形態4における液体原料気化装置の構成を概略的に示す断面図である。図7を参照して、本実施の形態においては、原料供給管23と気化器上蓋21との間に挟まれる断熱材が多重構造を有しており、たとえば断熱層27aおよび27bの2重構造からなっている。断熱層27aは固定ねじ29aにより気化器上蓋21に固定されており、断熱層27bは押え板30を介して固定ねじ29bにより断熱層27aに固定されている。

【0100】またこの断熱層27a、27bは、気化器上蓋21よりも熱伝導度の低い材質よりなっており、具

体的には気化器上蓋21および気化器本体20の熱伝導度の0.1倍以下の熱伝導度を有する材質よりなっている。この断熱層27a、27bはたとえばセルロイド、ポリイミド、テフロン、フッ素ゴム、シリコンゴムまたはこれらの任意の組合せの材質よりなっている。

【0101】なお、これ以外の構成については図6に示す実施の形態3の構成とほぼ同じであるため、同一の部材については同一の符号を付し、その説明を省略する。

【0102】また本実施の形態の液体原料気化装置を用いた溶液気化CVD装置の構成については図1に示す実施の形態1の構成とほぼ同じであり、この溶液気化CVD装置により製造された半導体装置の一例の構成については図3および図4に示す実施の形態1の構成とほぼ同じである。

【0103】本実施の形態においては、断熱材を多重構造（たとえば二重構造）にすることにより、気化器上蓋21に固定された固定ねじ29aからの熱放射による原料供給管23の温度上昇を抑制することが可能となった。これにより、原料供給管23の温度が常温レベルにまで下がり、成膜後の気化室内での気化残渣発生率が低下した。具体的には、原料供給管23の温度が200°C近辺から20~30°Cレベルにまで低下した。これにより、気化室内部での気化残渣発生量が低下し、数百枚規模の連続成膜時の膜厚安定性が大幅に向上した。たとえば、高誘電率薄膜であるBST膜を成膜した場合、従来の溶液気化CVD装置では数百枚規模の連続成膜における膜厚安定性の標準偏差 σ の値が10%であったのに対して、本実施の形態の溶液気化CVD装置ではその値が3%以下にまで改善された。また、BST膜の組成比(Ba+Sr)/Tiの安定性の標準偏差 σ が従来の10%から5%以下にまで改善された。

【0104】さらに、成膜時にウェハ上に到達する気化残渣による異物数が数百個から数個レベルまで減少する効果が見られた。

【0105】また膜厚安定性の標準偏差 σ については、BSTのみならず、酸化タンタル、PZT、PLZT、ST、BTなどの高誘電率材料や、白金、ルテニウムなどの金属材料についても同様に3%以下にすることができた。また組成比の安定性の標準偏差 σ については、BSTのみならず、PZT、PLZTについても同様に5%以下にまで改善することができた。

【0106】なお、上記各実施の形態におけるBST膜の組成比は蛍光X線分析法によって評価した。またBST膜の膜厚についてはエリプソメトリによってウェハ周辺5mmを除くウェハ面内49点について測定を行ない、その平均値から連続成膜安定性の標準偏差を計算した。

【0107】なお、各実施の形態における半導体装置の製造方法に使用される有機金属錯体として、バリウム、ストロンチウム、チタン、ジルコニアム、銅、アルミニ

ウム、ニオブ、白金、ルテニウムまたはこれらの任意の組合せを用いることができる。

【0108】また有機金属錯体は、DPM基を含むことが好ましい。また溶媒としては、テトラヒドロフラン以外にヘキサフロロアキラセトネットが用いられてもよく、テトラヒドロフランとヘキサフロロアキラセトネットとの双方を含むものが用いられてもよい。

【0109】なお、実施の形態1~4の熱放射防止体25、熱吸収防止体26、断熱材27および多重構造の断熱材27a、27bは適宜組み合わされてもよい。

【0110】今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内のすべての変更が含まれることが意図される。

【0111】

【発明の効果】本発明の液体原料気化装置では、抑制手段により気化室から原料供給管への熱の伝わりが抑制されるため、原料供給管の温度上昇を抑えることができる。このため、原料供給管部分において溶媒が部分的に気化して有機金属化合物の一部が固体として析出することは防止できる。つまり、気化残渣の発生を抑制することができる。

【0112】これにより、気化残渣が気化室内壁の温度を変化させることを防止できるため、内壁温度の変化による膜特性の劣化を防止できる。

【0113】また、気化残渣が異物として膜中に取込まれることを防止できるため、良好な特性の膜を得ることができる。

【0114】また、気化残渣が気化室内壁温度を低下させることを防止できるため、気化残渣の蓄積による悪循環も防止でき、良好な膜質を有する膜を長期間安定に得ることが容易となる。

【0115】上記の液体原料気化装置において好ましくは、抑制手段は、気化室の原料供給管が接続された外壁に少なくとも設けられ、かつ気化室の内壁部分よりも熱放射率の低い材料となる熱放射防止体である。この熱放射防止体により、気化室外壁表面から熱の放射が防止されるため、この放射による原料供給管の加熱を抑制することができる。

【0116】上記の液体原料気化装置において好ましくは、熱放射防止体の材質は、硝子、ポリイミド、繊維、テフロンおよび表面を酸化された金属よりなる群より選ばれる1種以上よりなっている。これらの材質が選択されることにより、気化室よりも熱放射防止体の熱放射率を低くすることができる。

【0117】上記の液体原料気化装置において好ましくは、抑制手段は、原料供給管の外周表面を取り囲むように設けられ、かつ原料供給管よりも熱を吸収しにくい材

料よりなる熱吸収防止体である。この熱吸収防止体により、気化室の外壁表面から放射された熱の吸収を防止することができるため、原料供給管の加熱を抑制することができる。

【0118】上記の液体原料気化装置において好ましくは、熱吸収防止体の材質は、アルミニウム、銅、ニッケルおよびステンレス鋼よりなる群より選ばれる1種以上よりなっている。これらの材質が選択されることにより、熱吸収防止体を原料供給管よりも熱を吸収しにくく構成とすることができる。

【0119】上記の液体原料気化装置において好ましくは、抑制手段は、気化室と原料供給管との間に設けられ、かつ気化室よりも低い熱伝導度を有する材質による断熱材である。この断熱材により、気化室から原料供給管への熱の伝わりを遮断できるため、原料供給管の加熱を抑制することができる。

【0120】上記の液体原料気化装置において好ましくは、断熱材は、多層の断熱層が重ね合わされた構成を有している。これにより、気化室から原料供給管への熱の伝わりを遮断する能力が向上し、原料供給管の加熱をより一層抑制することができる。

【0121】上記の液体原料気化装置において好ましくは、断熱材の材質は、セルロイド、ポリイミド、テフロン、フッ素ゴムおよびシリコンゴムよりなる群より選ばれる1種以上よりなっている。これらの材質が選択されることにより、気化室よりも断熱材の熱伝導度を低くすることができる。

【0122】本発明の半導体装置では、膜厚安定性の標準偏差が3%以下と膜厚が安定したキャパシタ電極またはキャパシタ誘電体層を有する半導体装置が得られる。

【0123】上記の半導体装置において好ましくは、キャパシタ誘電体層の材質は、酸化タンタル、チタン酸ジルコニア酸鉛、チタン酸ジルコニア酸ランタン鉛、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムおよびチタン酸バリウムストロンチウムよりなる群より選ばれる1種以上を含んでいる。これらの材質が選択されることにより、高誘電率のキャパシタ誘電体層を得ることができる。

【0124】上記の半導体装置において好ましくは、キャパシタ誘電体層は、チタン酸ジルコニア酸鉛、チタン酸ジルコニア酸ランタン鉛およびチタン酸バリウムストロンチウムの少なくとも1つを含み、キャパシタ誘電体層の組成比の安定性の標準偏差が5%以下である。これにより、組成比の安定したキャパシタ誘電体層を有する半導体装置を得ることができる。

【0125】上記の半導体装置において好ましくは、1対の電極の少なくともいずれかの材質は、白金およびルテニウムの少なくともいずれかを含んでいる。この材質が選ばれることにより、良好な誘電率を有するキャパシ

タ誘電体層を得ることができる。

【0126】本発明の半導体装置の製造方法では、膜厚安定性の標準偏差が3%以下と膜厚が安定したキャパシタ電極またはキャパシタ誘電体層を有する半導体装置を製造することができる。

【0127】上記の半導体装置の製造方法において好ましくは、有機金属錯体は、バリウム、ストロンチウム、チタン、ジルコニア、銅、アルミニウム、ニオブ、白金およびルテニウムよりなる群から選ばれる1種以上を含んでいる。これにより、化学気相堆積法により高誘電率材料によるキャパシタ誘電体層もしくは金属を含むキャパシタ電極を形成することができる。

【0128】上記の半導体装置の製造方法において好ましくは、有機金属錯体がジビバロイルメタン基を含み、かつ気化室内壁の温度が100°C以上300°C以下に制御されている。これにより、液体原料の気化特性を良好にことができる。

【0129】上記の半導体装置の製造方法において好ましくは、溶媒として、テトラヒドロフランおよびヘキサフロロアキラセトネットの少なくとも1つが使用される。これにより、液体原料の気化特性を良好とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1における液体原料気化装置を備えた溶液気化CVD装置の構成を示す模式図である。

【図2】 本発明の実施の形態1における液体原料気化装置の構成を概略的に示す断面図である。

【図3】 図1の溶液気化CVD装置を用いて製造された半導体装置のウェハ状態を示す図である。

【図4】 本発明の実施の形態1における液体原料気化装置を備えた溶液気化CVD装置を用いて製造された半導体装置の構成を示す概略断面図である。

【図5】 本発明の実施の形態2における液体原料気化装置の構成を概略的に示す断面図である。

【図6】 本発明の実施の形態3における液体原料気化装置の構成を概略的に示す断面図である。

【図7】 本発明の実施の形態4における液体原料気化装置の構成を概略的に示す断面図である。

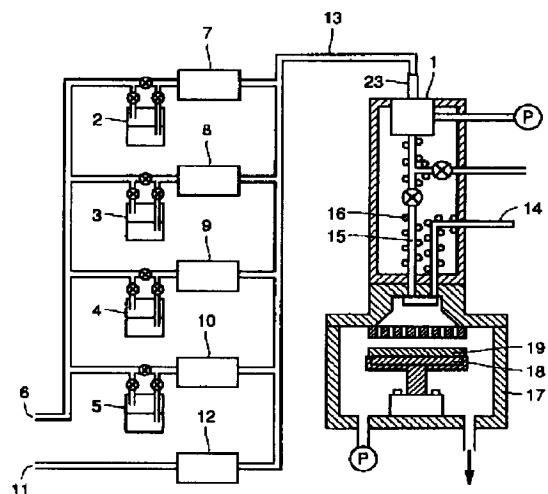
【図8】 従来の液体原料気化装置を備えた溶液気化CVD装置の構成を概略的に示す模式図である。

【図9】 従来の液体原料気化装置の構成を概略的に示す断面図である。

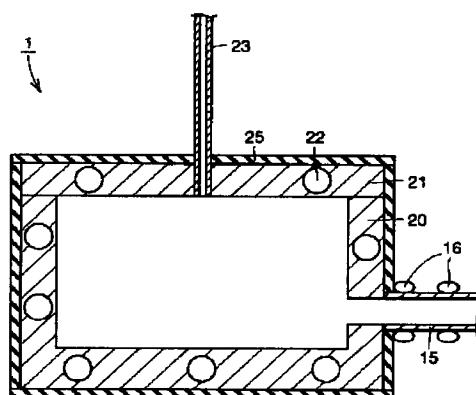
【符号の説明】

- 1 液体原料気化装置、20 気化器本体、21 気化器上蓋、22 ロッドヒータ、23 原料供給管、25 熱放射防止体、26 热吸収防止体、27 断熱材、27a、27b 断熱層。

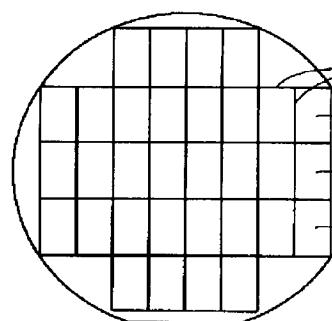
【図1】



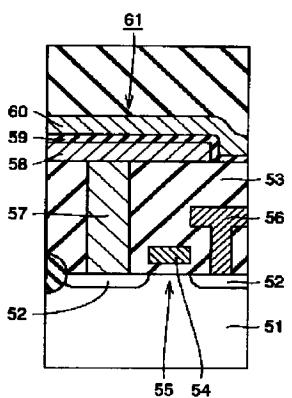
【図2】



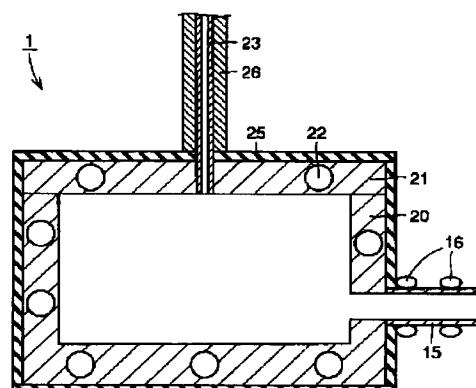
【図3】



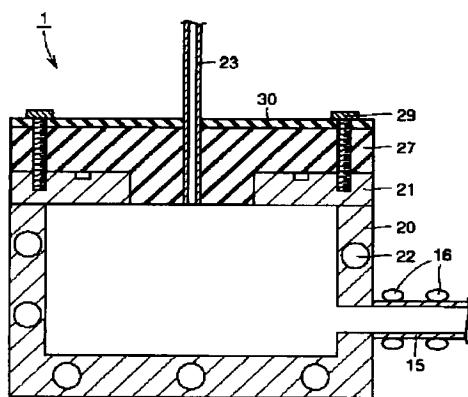
【図4】



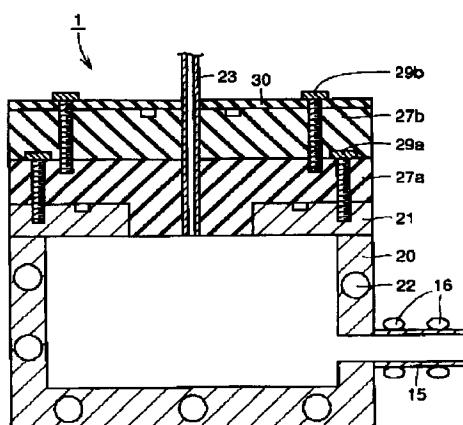
【図5】



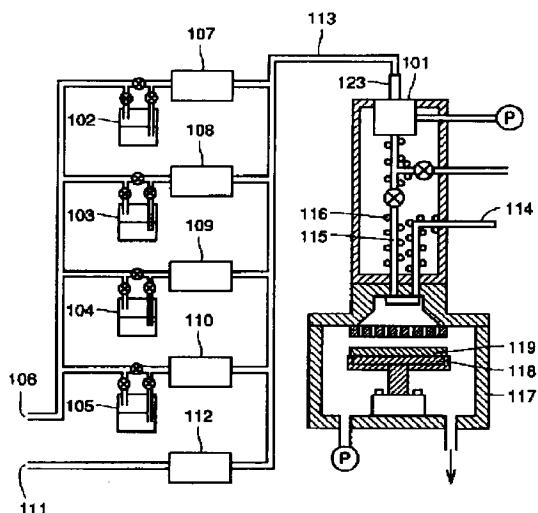
【図6】



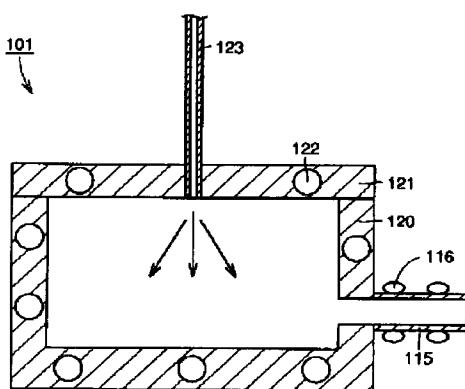
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H 01 L 27/108
21/8242

識別記号

F I
H 01 L 27/10

テマコト[®] (参考)

6 5 1

(72) 発明者 多留谷 政良
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内
(72) 発明者 堀川 剛
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

F ターム(参考)
4G075 AA24 BC04 BD14
4K030 AA11 CA04 CA12 EA01 EA03
KA14 KA46
5F045 AB31 AC07 AD08 DC63 DP03
EE02 EF05
5F083 AD21 AD48 FR02 JA13 JA14
JA15 JA38 PR21